

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-237943

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 3 C 27/12

識別記号 庁内整理番号

D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-28330

(22)出願日 平成6年(1994)2月25日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 新田 裕枝

京都市南区久世中久世町1-116

(72)発明者 遠山 清文

大阪府高槻市八丁西町3-19

(72)発明者 松原 初

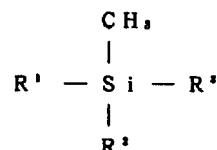
大阪府吹田市岸部北5-3-12

(54)【発明の名称】 合わせガラス用中間膜

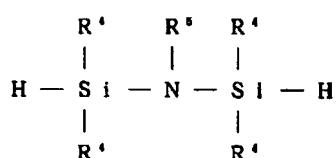
(57)【要約】

【目的】透明性、耐湿性、衝撃エネルギー吸収性等の合わせガラスに必要な基本特性を損なうことなく、吸湿時にもガラスとの接着性の低下がない合わせガラス用中間膜を提供する。

【構成】アセタール化度が60~75モル%のポリビニルブチラール樹脂100重量部、可塑剤10~80重量部および、一般式(1)または一般式(2)で示される有機シラン化合物0.01~5重量部からなることを特徴とする合わせガラス用中間膜



[一般式(1)中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基、置換アルキル基を表し、同一であっても異なっていてもよく、R<sup>3</sup>はアルコキシ基を表す。]



[一般式(2)中R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子またはアルキル基を表しR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は同一で

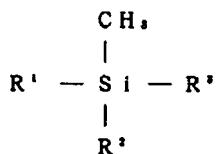
あってもよい。]

(2)

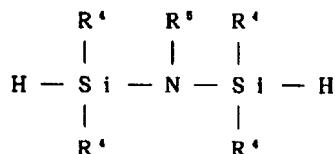
【特許請求の範囲】

【請求項1】アセタール化度が60～75モル%のポリビニルブチラール樹脂100重量部、可塑剤10～80重量部および、一般式(1)または一般式(2)で示される有機シラン化合物0.01～5重量部からなることを特徴とする合わせガラス用中間膜

【化1】



(1)



【一般式(2)中R<sup>4</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>低級アルキル基を表し、R<sup>5</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合わせガラス用中間膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ガラス板に合わせガラス用中間膜が挿入されてなる合わせガラスは、衝撃を受けて破損する際、ガラスの破片が飛び散らず安全であるため、車両、航空機、建築物などの窓ガラス等に、広く使用されている。上記合わせガラス用中間膜のうち、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜は、ガラスとの優れた接着性、強靭な引張り強度、高い透明性を兼ね備えており、得られる合わせガラスは、特に車両の窓ガラスとして好適である。

【0003】しかし、上記合わせガラスは、吸湿することにより接着性が低下し、周辺からガラスと合わせガラス用中間膜の界面剥離が起こるという問題がある。

【0004】吸湿しても接着性が低下しない合わせガラスとして、エチレン／酢酸ビニル共重合体（以下「EVA」という）の鹹化物を用いた合わせガラス用中間膜が特公昭47-16826号公報に開示されており、また、合わせガラス用中間膜とガラスの間に珪素化合物の被膜が形成された合わせガラスが、特開昭49-99614号公報に開示されている。

【0005】しかし、上記EVAの鹹化物を用いた合わせガラス用中間膜では、貫通強度が不充分であり、上記珪素化合物の被膜が形成された合わせガラスでは被膜形成の工程を組み込む必要があるため、簡便な方法ではな

【一般式(1)中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の低級アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の置換低級アルキル基を表し、同一であっても異なっていてもよく、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルコキシ基を表す。】

【化2】

かたった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点に鑑みてなされたもので、透明性、耐湿性、衝撃エネルギー吸収性等の合わせガラスに必要な基本特性を損なうことなく、吸湿時にもガラスとの接着性の低下がない合わせガラス用中間膜を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明で用いられるポリビニルブチラール樹脂は、アセタール化度が大きくなつても、小さくなつても得られる合わせガラスの耐貫通性が低下するので、60～75モル%である。

【0008】上記ポリビニルブチラール樹脂の製造方法は、公知の方法が採用され得るが、例えば、ポリビニルアルコールを熱水に溶解し、得られた水溶液を10～20℃に保持しておいて、ブチルアルデヒドと触媒を加えてアセタール化反応を進行させ、次いで70℃に昇温して保持した後、中和、水洗及び乾燥を経てポリビニルブチラール樹脂粉末を得る方法が挙げられる。

【0009】上記ポリビニルアルコールの平均重合度は、小さくなると、得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、大きくなると破壊強度が大きくなりすぎるため、800～3000のものが好ましい。

【0010】上記ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルを鹹化して得られるがその鹹化度は、低くなると得られるポリビニルブチラール樹脂の透明度、耐熱性、耐光性が低下するため95モル%以上であることが好ましい。

【0011】本発明で用いられる可塑剤は、合わせガラス用中間膜に一般に使用されている公知の可塑剤が使用可能であり、例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エス

テル、有機リン酸、有機亜リン酸等が挙げられる。

【0012】上記一塩基酸エステルは、例えば、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(ノニル酸)、デシル酸等の有機酸とトリエチレングリコールとの反応によって得られるエステルが好ましく、より好ましくは、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキソエート、トリエチレングリコール-ジ-カプロネート、トリエチレングリコール-オクトエート等である。更に、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと上記有機酸とのエステルも用いられる。

【0013】上記多塩基酸エステルは、例えば、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と、炭素数4~8の直鎖状または分枝状アルコールとの反応によって得られるエステルが好ましく、より好ましくは、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルピトールアジペート等である。

【0014】上記有機リン酸としては、例えば、トリブキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が好ましい。

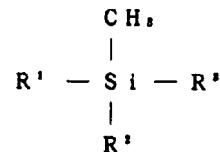
【0015】上記可塑剤の添加量は、少なくなると得られる合わせガラス用中間膜の透明性、得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、多くなると可塑剤が、ガラ

スとの界面にブリードし、接着性が低下するため、上記ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して、10~80重量部に限定される。

【0016】本発明で用いられる有機シラン化合物は、一般式(1)または一般式(2)で示されるものである。

【0017】

【化3】

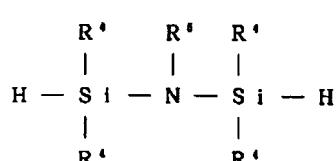


【一般式(1) 中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub><sup>(1)</sup>の低級アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の置換低級アルキル基を表し、同一であっても異なっていてもよく、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルコキシ基を表す。】

【0018】上記置換アルキル基としては、例えば、水素原子がグリシドキシ基、アミノ基などで置換されたものが挙げられる。

【0019】

【化4】



【一般式(2) 中 R<sup>4</sup> は、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>低級アルキル基を表し、R<sup>5</sup> は、水素原子またはメチル基を表す。】

【0020】一般式(1)で表される有機シラン化合物としては、例えば、4-アミノブチルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、(γ-グリシドキシプロピル)ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0021】一般式(2)で表される有機シラン化合物としては、例えば、ヘキサメチルシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルシラザン、ヘプタメチルジシラサン等が挙げられる。

【0022】上記有機シラン化合物の添加量は、少くなくなると吸湿時の接着性が低下し、多くなると得られる合わせガラス用中間膜にゲル状部分が発生するため、ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部であり、好ましくは、0.08~3重量部である。

【0023】本発明の合わせガラス用中間膜の構成成分は、上述の通りであるが、必要に応じて、上記ポリビニルブチラール樹脂の劣化を防止するための安定剤、酸化

防止剤、紫外線吸収剤等が、ポリビニルブチラール樹脂の製造過程またはポリビニルブチラール樹脂、可塑剤および有機シラン化合物の混合時において、適宜加えられてもよい。

【0024】上記安定剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、t-ブチル-ヒドロキシトルエン(BHT)、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバガイギー社製、商品名:イノガノックス1010)等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビンP)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリシアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビン320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリシアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビン326)、2-(2'-ヒドロキシ-

3'，5-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名；チヌビン328)等のベンゾトリアゾール系及びアデカーガス社製、商品名；LA-57等のヒンダードアミン系のものが挙げられる。

【0025】本発明の合わせガラス用中間膜は、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、可塑剤および有機シラン化合物をヘンシェルミキサー、バンパリー-ミキサーなどの公知の混合機を用いて混合し、次いで、バンパリー-ミキサー、ミキシングロール等の混練機を用いて混練し、次いで、シート金型を取り付けた押出機、プレス成形機、カレンダーロール等でシート状に成形して得られる。

【0026】本発明の合わせガラス用中間膜の厚さは、薄くなると得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、厚くなると透明性が低下するため、20μm～2mmが好ましい。

【0027】上記合わせガラス用中間膜を用いて、合わせガラスを製造するには、例えば、得られた合わせガラス用中間膜をフロートガラスにて接着し、この接着体を真空バッグに入れて真空度20torrで20分間保持し、真空にしたままオープン内で90℃で30分間保持し、真空バッグから取り出した接着体を、オートクレープ内で圧力12kg/cm<sup>2</sup>、温度135℃にて熱圧プレスする方法、上記接着体を熱プレスする方法、加熱ロールを通過させる方法が挙げられる。

#### 【0028】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。尚、以下の「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 【0029】(実施例1)

(ポリビニルブチラール樹脂の製造)イオン交換水2900g、重合度1700、鹹化度99.2モル%のポリビニルアルコール198g(ビニルアルコール成分4.5モル相当量)を攪拌装置及びセパラブルフラスコに供給し、攪拌しながら95℃に加熱して溶解した。この溶液の温度を30℃に冷却し、3.5%塩酸196g(1.9モル)とブチルアルデヒド135g(1.9モル)とを加え、次に、反応系を2℃に下げる温度を保持し、ポリビニルブチラール樹脂が析出した後、反応系を30℃に昇温して5時間保持した。保持した後、炭酸水素ナトリウム147g(1.7モル)を加えて中和し、水洗及び乾燥を経てアセタール化度65モル%のポリビニルブチラール樹脂を得た。

【0030】(合わせガラス用中間膜の製造)上記で得られたポリビニルブチラール樹脂100部、トリエチングリコール-ジ-2-エチルブチレート40部、*t*-ブチル-ヒドロキシトルエン0.16部および紫外線吸収剤(チバガイギー社製、商品名；チヌビンP)0.16部をミキシングロールに供給し、さらに、表1に示した様に3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラ

ン0.05部を添加し、混練して得られた混練物をプレス成形機にて150℃、120kg/cm<sup>2</sup>で30分間プレス成形し、厚さ0.80mmの合わせガラス用中間膜

【0031】(合わせガラスの製造)上記で得られた合わせガラス用中間膜を1辺10cmで厚さ3mmのフロートガラスにて接着し、この接着体を真空バッグに入れて真空度20torrで20分間保持し、真空にしたままオープン内で90℃で30分間保持した。真空バッグから取り出した接着体を、オートクレープ内で圧力12kg/cm<sup>2</sup>、温度135℃にて熱圧プレスし、合わせガラスを得た。

【0032】上記のフロートガラスの内1枚をポリエチレンテレフタレートフィルムに換え実施例1と同様の方法でピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0033】(実施例2)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を0.2部とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0034】(実施例3)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランを1,1,3,3-テトラメチルシラザンに変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0035】(実施例4)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を1,1,3,3-テトラメチルシラザン0.2部に変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0036】(実施例5)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランを4-アミノブチルジメチルメトキシシランに変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0037】(実施例6)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を4-アミノブチルジメチルメトキシシランに変更した以外は、実施例1と同様にガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0038】(比較例1)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランを添加しなかった以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0039】(比較例2)実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を3-グリシドキシプロピルメチルトリジエトキシシラン0.2部に変更した以外は実施例1と同様にして混練し合わせガラス用中間膜を得ようとしたが混合物がゲル化し得られなかった。

【0040】(比較例3)実施例1の3-グリシドキシ

プロピルジメチルエトキシシラン0.05部を0.005部に変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0041】(比較例4) 実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を1.0部に変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0042】(比較例5) 実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を1,1,3,3-テトラメチルシラザン0.005部に変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0043】(比較例6) 実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部を1,1,3,3-テトラメチルシラザン1.0部に変更した以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0044】(比較例7) 実施例1の3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン0.05部をN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.2部とした以外は、実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0045】実施例1~6、比較例1~6で得られた合わせガラスを用いて、耐湿性試験、透明試験及び耐貫通性試験を実施し、ピール強度測定用合わせガラスを用いて、ピール強度試験を実施し結果を表1に示した。

【0046】上記試験方法は、次の通りである。

【0047】(耐湿性試験) 合わせガラスを $50 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で $95 \pm 3\%$ の相対湿度に保った恒温恒湿層内で、2週間静置し、周辺の接着力を評価するために、合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C}$ で2時間以上冷却した後、支持鉄板上45

度の角度に保持し、重量0.5ポンドの鉄製ハンマーで合わせガラスを打ち砕き、ガラス破碎の付着状態を調べた。ガラス破碎非付着部分がある場合、端部からの非付着部分の距離が最大のものを「接着力ゼロの距離」として測定した。

【0048】(ピール強度試験) ピール強度測定用合わせガラスを幅2cm長さ10cmにカットし、オリエンテック社製の商品名「テンシロンUCE500」を用いて引っ張りスピード500mm/分でガラスと合わせガラス用中間膜間の90度ピール強度を測定した。乾燥状態及び耐湿試験後の測定結果を表1に示した。

【0049】(透明度試験) 東京電色社製の商品名「積分式濁度計」を用い、全光線透過率とヘイズを測定した。

【0050】(耐貫通性試験) 耐貫通性試験は、JIS-R3212「自動車用安全ガラスの試験方法」に準拠して実施した。すなわち、合わせガラスの縁を支持枠に固定してこれを水平に保持し、重さ2.26kgの鋼球を4mの高さから、合わせガラスの中央に自由落下させた。6枚の合わせガラスについて、6枚とも衝撃後5秒以内に鋼球が貫通しない場合は合格、1枚でも貫通した場合は不合格とした。さらに、鋼球を落下させる高さを0.5m単位で変化させ、同じ高さで繰り返し試験を行った。合わせガラスの数の50%に相当する回数において鋼球の貫通が妨げられる高さを求め、この時の鋼球とガラス板面との距離をもって「平均貫通高さ」とした。従って、平均貫通高さの数値が大であるほど、耐貫通性能が大であることを示している。なお、この試験は合わせガラスの温度を $23^{\circ}\text{C}$ に保持して実施した。

【0051】

【表1】

		耐湿性試験		ピール強度試験		透明性試験		耐貫通性試験	
接着力 ゼロの距離 (mm)		(Kg/cm)		全光線 透過率 (%)		ヘイズ		平均貫通高さ (m)	
		乾燥 状態	耐湿試 験後						
実施例	1	0	5.3	5.1	89	0.3	7.1		
	2	0	5.2	5.1	90	0.3	7.0		
	3	0	5.8	5.3	90	0.4	6.8		
	4	0	5.9	5.7	89	0.4	6.6		
	5	0	5.4	5.2	89	0.3	6.9		
	6	0	5.9	5.6	90	0.4	6.5		
比較例	1	40	7.2	0	90	0.3	3.2		
	2	-	-	-	-		-		
	3	35	6.8	0	90	0.3	2.6		
	4	25	4.1	0	66	12.5	3.4		
	5	38	6.7	0	89	0.4	2.8		
	6	33	3.8	0	54	18.6	3.8		
	7	21	5.8	0	72	10.7	6.7		

【0052】

【発明の効果】本発明の合わせガラス用中間膜は、以上の通りの構成であるから、吸湿後も接着性を維持し、優れた耐貫通性能を有する合わせガラス用中間膜であり、

かつ、合わせガラスの合わせ加工工程において作業性がよく、車輌用、建物用の合わせガラスとして使用できる。